

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 922 671 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
16.06.1999 Patentblatt 1999/24(51) Int. Cl.⁶: C01B 33/193, C09D 7/00,
C09C 1/30, C09C 3/00

(21) Anmeldenummer: 98122230.0

(22) Anmeldetag: 23.11.1998

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 12.12.1997 DE 19755287

(71) Anmelder:
Degussa Aktiengesellschaft
60311 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder:
• Siray, Mustafa Dr.
53127 Bonn (DE)
• Scheffler, Jochen Dr.
65755 Alzenau (DE)

(54) Fällungssäure

(57) Die Fällungskieselsäure weist die folgenden physikalisch-chemischen Parameter auf:

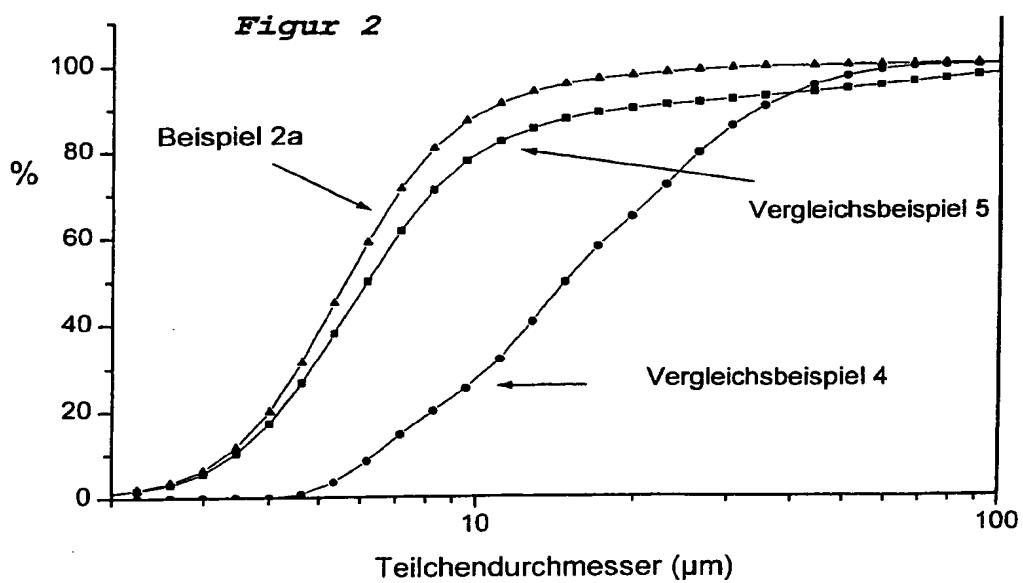
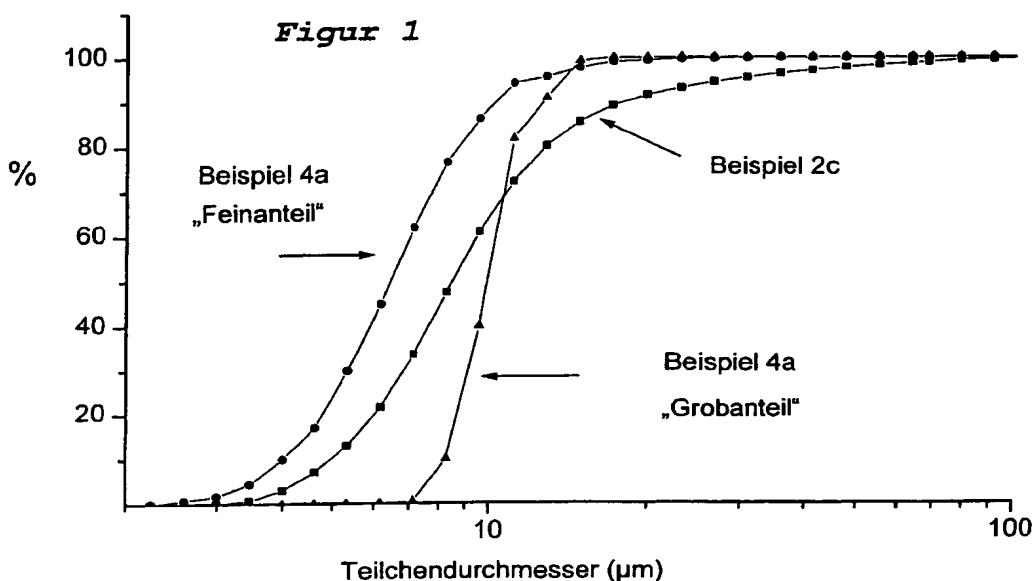
BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
DBP-Zahl nach DIN 53601 g/100 g	300 - 360
Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	70 - 140
Grindometerwert nach ISO 1524 µm	15 - 50
Kornverteilungsindex I gemessen mit Malvern	< 1,0

$$\text{Kornverteilungsindex I} = \frac{d_{90} - d_{10}}{2d_{50}}$$

Sie wird hergestellt, indem man eine Fällungskieselsäure gemäß DE-A 31 44 299 in einer Sichermühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlt. Vor der Vermahlung kann eine Polyethylenwachs-Emulsion zugesetzt werden. Die Fällungskieselsäure weist dann die folgenden physikalisch-chemischen Parameter auf:

BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	351 - 600
DBP-Zahl nach DIN 53601 %	300 - 360
Kohlenstoffgehalt %	1 - 8
Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	70 - 140
Grindometerwert nach ISO 1524 µm	15 - 50
Kornverteilungsindex I	< 1,0

Die Fällungskieselsäuren können als Mattierungsmittel in Lacksystemen eingesetzt werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Fällungskieselsäure, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Mattierungsmittel.

5 [0002] Es ist bekannt, synthetische, gefällte Kieselsäure oder Kieselgel als Mattierungsmittel einzusetzen (DE-PS 24 14 478, DE-PS 17 67 332, DE-OS 16 69 123, DE-AS 15 92 865, DE-A 38 15 670).

[0003] Das Mattierungsvermögen einer Kieselsäure hängt von verschiedenen Faktoren, wie zum Beispiel von dem Kieselsäuretyp, der Korngröße, der Korngrößenverteilung, dem Berechnungsindex und auch dem Lacksystem, ab. Von besonderer Bedeutung sind Kornform und Kornverteilung der Sekundärteilchen der Kieselsäure.

10 [0004] An Kieselsäuren, die als Mattierungsmittel eingesetzt werden, wird neben einer hohen Effizienz, ausgedrückt durch die Reduzierung des Glanzgrades im Vergleich zum unmattierten Lackfilm, eine Reihe weiterer Anforderungen gestellt. So soll zum Beispiel keine übermäßige Verdickung des Lacksystems durch die eingebrachte Kieselsäure erfolgen. Bei entsprechend dünnen Lackschichten soll eine glatte Lackoberfläche erhalten werden. Stippen, die die Oberflächengüte negativ beeinflussen, sollen vermieden werden.

15 [0005] In dem Dokument DE-A 31 44 299 werden Fällungskieselsäuren sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Fällungskieselsäuren, die durch die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten gekennzeichnet sind, beschrieben:

20	BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
	DBP-Zahl	nach DIN 53601 %	320 - 360
und			
25	BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
	DBP-Zahl	nach DIN 53601 %	310 - 360
	Stampfgewicht	nach DIN 53194 g/l	75 - 120
30	„Alpine-Siebrückstand“ > 63 µm Gew.-%		< 0,1

[0006] Bei der Herstellung dieser Kieselsäuren werden im Anschluß an die Sprühtrocknung für die Vermahlung eine Alpine-Querstrommühle oder eine Strahlmühle eingesetzt. In diesem Dokument wird ferner ausgeführt, daß diese Fällungskieselsäuren wertvolle, hochwirksame Mattierungsmittel für Lacke sind. Die Fällungskieselsäuren, die mit diesen Mühletypen hergestellt werden, führen in den fertigen Lacken aufgrund starker Stippen zu einer nachteiligen Rauigkeit der Oberfläche. Der Grindometerwert (nach ISO 1524) in schwarzem Einbrennlack beträgt bei den bekannten Fällungskieselsäuren > 100 µm bzw. 85 bis 90 µm. Somit sind diese Fällungskieselsäuren nur bedingt als Mattierungsmittel einsetzbar.

[0007] Es bestand nun die Aufgabe, eine Fällungskieselsäure, die diese Nachteile nicht aufweist, herzustellen.

40 [0008] Gegenstand der Erfindung ist eine Fällungskieselsäure, welche durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter gekennzeichnet ist:

45	BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
	DBP-Zahl	nach DIN 53601 g/100 g	300 - 360
	Stampfgewicht	nach DIN 53194 g/l	70 - 140
	Grindometerwert	nach ISO 1524 µm	15 - 50
50	Kornverteilungsindex I		< 1,0
	gemessen mit Malvern		

55 Kornverteilungsindex I = $\frac{d_{90} - d_{10}}{2d_{50}}$

[0009] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Parametern

5	BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
	DBP-Zahl nach DIN 53601 g/100 g	300 - 360
	Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	70 - 140
10	Grindometerwert nach ISO 1524 µm	15 - 50
	Kornverteilungsindex I gemessen mit Malvern	< 1,0

15 Kornverteilungsindex I = $\frac{d_{50} - d_{10}}{2d_{50}}$,

20 welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Fällungskieselsäure, welche die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten

25	BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
	DBP-Zahl	nach DIN 53601 %	340 - 380
	Stampfgewicht	nach DIN 53194 g/l	180 - 220
	„Alpine-Siebrückstand“ > 63 µm Gew.-%		25 - 60

30 aufweist, mittels einer Sichtermühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlt.

[0010] Die Ausgangskieselsäure wird in dem Dokument DE-A 31 44 299 beschrieben.

[0011] In einer beispielhaften Ausführungsform der Erfindung kann man eine Sichtermühle ZPS (Zirkoplex® Alpine Aktiengesellschaft D-8900 Augsburg) bzw. eine Fließbett-Gegenstrahlmühle AFG einsetzen.

35 [0012] In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure nach dem Vermahlen gesichtet werden, um eine bestimmte Kornfraktion einzustellen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die Fällungskieselsäure die Korngrößenverteilung gemäß Figur 1 aufweisen.

[0013] Die Sichtung kann man beispielsweise mit einem Turboplex-Feinstsichter ATP (Alpine Aktiengesellschaft D-8900 Augsburg) durchführen.

40 [0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine mit einer Polyethylenwachs-Emulsion beschichtete Fällungskieselsäure, welche durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter gekennzeichnet ist:

45	BET-Oberfläche	nach DIN 66131 m ² /g	351 - 600
	DBP-Zahl	nach DIN 53601 %	300 - 360
	Kohlenstoffgehalt %		1 - 8
50	Stampfgewicht	nach DIN 53194 g/l	7 - 140
	Grindometerwert	nach ISO 1524 µm	15 - 50
	Kornverteilungsindex I		< 1,0

55 [0015] Diese Fällungskieselsäure kann hergestellt werden, indem man eine Fällungskieselsäure, welche die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

5	BET-Oberfläche DBP-Zahl Stampfgewicht „Alpine-Siebrückstand“ > 63 µm Gew.-%	nach DIN 66131 m ² /g nach DIN 53601 % nach DIN 53194 g/l 25 - 60	400 - 600 340 - 380 180 - 220
---	--	---	-------------------------------------

- 10 [0016] mit Polyethylenwachs-Emulsion versetzt, trocknet und mittels einer Sichtermühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlt.
 [0017] In einer Ausführungsform der Erfindung kann man die Fällungskieselsäure herstellen, den Filterkuchen unter Einwirkung von Scherkräften verflüssigen, mit Polyethylenwachs-Emulsion versetzen, sprühtrocknen und mittels einer Sichtermühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlen.
 15 [0018] Als Ausgangskieselsäure kann man bevorzugterweise eine Fällungskieselsäure gemäß DE-A 31 44 299 verwenden.
 [0019] Die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure weist die folgenden Vorteile auf:
 [0020] Die Vorteile der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegen insbesondere in ihrer hohen Mattierungseffizienz, neben weiterer Vorteile wie hohe Oberflächenglätte des trockenen Lackes, hohe Transparenz und geringe Beeinflussung der Rheologie (Viskosität) des Lackes.

Figur 1 zeigt die Kornverteilung der gesichteten Fällungskieselsäure.

- 25 Figur 2 zeigt die Kornverteilung der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure im Vergleich zu der Kornverteilung einer Fällungskieselsäure gemäß DE-A 31 44 299.

Beispiele

30 Beispiel 1

- [0021] Eine Fällungskieselsäure, hergestellt nach Beispiel 1 von DE 31 44 299, wird unter Variation des Durchsatzes und der Prozeßparameter, wie Sichterdrehzahl, Mühlendurchsatz oder Mahlluft, in einer Zirkoplex® Sichtermühle ZPS 100, Fa. Alpine, vermahlen. Die Versuchsparameter, die physikalisch-chemischen Daten und die lacktechnischen Ergebnisse, die in schwarzem Einbrennlack erhalten werden, sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 2:

- 40 [0022] Eine Fällungskieselsäure, hergestellt nach Beispiel 1 von DE 31 44 299, wird unter Variation des Durchsatzes und der Prozeßparameter, wie Sichtdrehzahl oder Mahlluft, in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle AFG 200/1, Fa. Alpine, vermahlen. Die Versuchsparameter, die physikalisch-chemischen Daten und die lacktechnischen Ergebnisse, die in schwarzem Einbrennlack erhalten werden, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 3:

- 45 [0023] Fällungskieselsäuren, die gemäß Beispiel 1c bzw. Beispiel 2c (siehe Tabelle 1 und Tabelle 2) hergestellt werden, werden in einem Turboflex-Feinsichter ATP 50 in eine feinere und gröbere Fraktion gesichtet. Die Prozeßgröß n, die physikalischen Daten und die lacktechnischen Untersuchungsergebnisse, die in schwarzem Einbrennlack ermittelt werden, sind in Tabelle 3 aufgeführt.

50 Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel):

- [0024] Die unvermahlene, sprühetrocknete Kieselsäure, hergestellt nach DE 31 44 299 gemäß Beispiel 6, wird auf einer Alpine-Querstrommühle vom Typ UP 630 vermahlen. Die physikalisch-chemischen und die lacktechnischen Daten des erhaltenen Produktes sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

[0025] Die unvermahlene, sprühgetrocknete Kieselsäure, hergestellt nach DE 31 44 299 gemäß Beispiel 9, wird mit 5 tels einer Lufstrahlmühle vom Typ Microgrinding MC 500 vermahlen. Die physikalisch-chemischen und lacktechnischen Daten sind in der Tabelle 4 aufgeführt.

[0026] Die Wirksamkeit bzw. Mattierungseffizienz der nach Beispiel 1 - 3 hergestellten Fällungskieselsäuren wird in einem schwarzen Einbrennlack untersucht. Beurteilt werden neben dem Glanzgrad nach Lange bei einem Reflexionswinkel von 60° bzw. 85° der Grindometerwert nach Hegman.

[0027] Für die Bestimmung des Glanzgrades, der ein Maß für die Mattierkraft der geprüften Mattierungskieselsäure ist, wird der Glanzmesser nach B. Lange benutzt. Der Glanzmesser nach B. Lange benutzt als Einfalls- und Reflexionswinkel einen solchen von 60° beziehungsweise 85°. Die gemessenen Glanzgrade werden in Prozenten angegeben. Je niedriger dieser Wert ausfällt, desto besser ist das Mattierungsgvermögen der Fällungskieselsäure. Folglich muß weniger Mattierungsmittel angewandt werden, um einen ganz bestimmten Glanzgrad bzw. eine bestimmte gute Mattierungswirkung zu erreichen.

[0028] Die Bestimmung des Grindometerwertes erfolgt mit Hilfe eines Grindometers. Der Grindometerwert, der in µm (Mikrometer) gemessen wird, ist ein Maß für die größten Teilchen, die sich nach dem Einröhren der Fällungskieselsäure in der fertigen, spritzbaren Lackmischung befinden. Er läßt sich zu der Stippenbildung in dem trockenen Lackfilm in Beziehung setzen, so daß mit Hilfe des Grindometers die unerwünschten Stippen oder das Spritzkorn erkannt werden können (ISO 1524).

[0029] Die Beschaffenheit der Lackfilmoberfläche wird nach Tastschnitverfahren der Firma Hommelwerke bestimmt und als Mittenrauhwert (Ra) nach DIN 4768/1, DIN 4762/1E und als gemittelte Rautiefe (RZD) nach DIN 4768/1 angegeben.

[0030] Der verwendete schwarze Einbrennlack hat folgende Zusammensetzung:

25

	Gew. Teile
Rußpaste Tack 1	8,0
Jägalyd R40, 60 %ig in Xylol	50,8
Maprenal MF 800, 55 %ig in Butanol	25,9
Baysilone-Lackadditiv OL 17,1 %ig in Xylol	2,0
Verdünnung	13,3
	100,0
Verdünnung	
Xylol	75,0
Butanol	10,0
Ethoxypropanol	15,0
	100,0

45

[0031] Es werden 4 g Fällungskieselsäure auf 100 g Lack mit einem Flügelrührer bei 2000 UpM 10 Minuten lang eingерührt. Die Viskosität der Mischung wird mit Xylol auf eine Auslaufzeit von 20 sec. eingestellt (DIN; 4 mm Düse).

[0032] Der Lack wird in einer ca. 30 µm starken Trockenschicht auf Bleche aufgespritzt, luftgetrocknet und bei 180 °C 30 Minuten eingearbeitet.

50

Beispiel 6:

[0033] Es werden die anwendungstechnischen Eigenschaften der nach Beispiel 1a - c hergestellten Fällungskieselsäuren, einer Fällungskieselsäure, hergestellt nach DE 38 15 670, sowie eines im Handel erhältlichen Produkts (Nipsil 55 1009) in zwei weiteren Testlacksystemen untersucht.

5

10

15

20

25

35

40

45

50

CC-Lack		Gew.-Teile
Alftalat AN 950, 60% in Solvesso 150/Butylglykol		29,30
Solvesso 150		2,60
Titandioxid Kronos 2059		33,60
Aerosil R 972		0,20
Dispergierung: 40 h Kugelmühle KU 5, 60 U/min, 4900 g Alubitkugeln 19 mm		
Alftalat AN 950, 60 % in Solvesso 150/Butylglykol		13,00
Maprenal MF 900, 100 %		8,10
Maprenal MF 577, 50 % in Butanol		0,80
Butylglykol		2,00
Solvesso 150		2,90
Xylol		6,70
DOW CORNING PA 57		0,60
p-Toluolsulfonsäure, 20 % in Butanol		0,30
Gesamt		100,00

[0034] Vor der Anwendung werden in 150 Gew.-Teilen Lack 3,2 g Mattierungsmittel mit einem Flügelrührer bei 2000 U/min dispergiert.

DD-Lack		Gew.-Teile
CAB 381-0,5		0,3
Butylacetat, 98 %-ig		11,0
Ethoxypropylacetat		16,5
Desmophen 800		15,0
Desmophen 1100		20,0
Mowilit, 50 %-ig in Ethylacetat		3,0
Baysilone-Lackadditiv		0,1
Xylol		34,1
Gesamt		100,00

[0035] Es werden zunächst 0,3 Gew.-Teile CAB 381-0,5 bei vorsichtiger Dosierung in 11,0 Gew.-Teile Butylacetat 98 %-ig und 16,5 Gew.-Teile Ethoxypropylacetat mit dem Schnellrührer gelöst. Danach werden in der angegebenen Reihenfolge die weiteren Komponenten hinzugefügt und durch Rühren homogenisiert.

[0036] Vor Verwendung wird der Glanzlack mit dem Flügelrührer homogenisiert. In 100 Gew.-Teilen Lack wird das Mattierungsmittel (Menge s. Tabelle 6) mit einem Flügelrührer bei 2000 U/min dispergiert. Nach einer Entlüftungszeit von 15 min werden 50 g des Härters Desmodur L 75 zugegeben und mit dem Flügelrührer 2 min bei 1000 U/min homogenisiert. Die Mischung wird mit einem Rakel, 200 Mikrometer Spaltbreite, auf eine vorher einwandfrei gereinigte Glasplatte sowie eine schwarze, hochglänzend lackierte Glastafel appliziert.

EP 0 922 671 A1

[0037] Die Untersuchungsergebnisse in CC-Lack sind in Tabelle 5 und DD-Lack in Tabelle 6 aufgeführt. Zum Vergleich werden die Fällungskieselsäuren nach DE 38 15 670 und Verkaufsprodukt NIPSIL E 1009 herangezogen. Die Gegenüberstellung der ermittelten Daten ist den Tabellen zu entnehmen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

Bsp.	Mühlen-drehzahl	Sichter-dreh-zahl	Sichter-luft	Dosierrun-gung	Teilchengröße (Malvern)				Glanz	Sheen	Rauheit	Viskosität	Schichtdicke			
					d 4,3	d 10	d 50	d 90								
	U/min	U/min	m ³ /h	kg/h					μm	60°	85°	RZD	Ra	s	μm	
1 a	10700	11000	175	10	8,34	4,48	7,03	12,89	23	23,8	72,0	48,2	2,27	0,27	36	30
1 b	10000	10500	180	15	9,76	4,53	7,11	15,84	27	21,8	70,3	48,5	2,37	0,28	36	30
1 c	10000	9000	200	30	9,34	4,52	8,03	13,87	28	24,7	67,9	43,2		34	28	
1 d	10000	10000	145	15	9,97	4,27	6,78	16,13	33	26,0	73,4	47,4		38	29	

Tabelle 2

Bsp.	Sichter-dreh-zahl	Mahl-luft	Dosierrun-gung	Teilchengröße (Malvern) Mikrometer (μm)				Glanz	Sheen	Rauheit	Viskosität	Schichtdicke			
				d 4,3	d 10	d 50	d 90								
	U/min	m ³ /h	kg/h					μm	60°	85°	RZD	Ra	s	μm	
2 a	11000	150	20	6,49	3,74	5,95	9,7	23	16,6	68,4	49,8	2,24	0,28	36	40
2 b	11000	150	40	12,9	3,69	6,68	24,3	23	21,9	58,0	36,1	2,00	0,24	39	39
2 c	10000	150	20	11,5	4,99	8,47	17,9	27	16,6	58,8	42,2	3,24	0,42		
2 d	8000	150	30	12,2	5,76	11,5	19,5	39	15,6	43,8	28,2	4,30	0,55	36	42
2 e	11000	150	30	7,6	3,55	6,1	12,44	24	21,1	55,4	34,3				

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Tabelle 3
Sichtung von Fällungskiesel säuren, hergestellt nach Beispiel 1c

Bsp.	Fraktion	Drehzahl	Sichtluft	Dosierung	Teilchengröße (Malvern)				Grindo	Glanz	Sheen	Rauheit	Viskosität	Schichtdicke
					d 4,3	d 10	d 50	d 90						
3 a	fein	16000	53	4,3	7,42	4,24	6,78	11,13	22	25,3	75,7	50,4	23	30
					12,07	8,05	11,28	16,99	33	12,1	27,6	15,5	21	30
3 b	fein	16000	66	2,0	6,84	3,95	6,30	10,11	23	26,2	74,9	48,7	23	30
					11,18	8,26	10,93	14,45	33	12,3	26,4	14,1	21	30
3 c	fein	13000	117	6,0	7,42	4,24	6,82	11,07	22	23,1	71,9	48,8	2,13	0,28
					11,08	8,03	10,73	14,48	33	13,9	35,6	21,7	21	30

Sichtung von Fällungskiesel säuren, hergestellt nach Beispiel 2c

Bsp.	Fraktion	Ausbeute	Sichterdreizahl	Mahluft	Dosierung	Teilchengröße (Malvern)				Grindo	Glanz	Sheen	Rauheit	Viskosität		
						%	U/min	m³/h	kg/h	d 4,3	d 10	d 50	d 90	µm	60°	85°
4 a	fein	85	13000			2,1	6,84	3,95	6,26	10,10	29	19,8	70,3	50,7	2,2	0,27
						10,17	8,32	9,91	12,35	29	10,9	31,2	20,3			24
4 b	fein	66	16000	2,1		7,37	3,01	4,84	11,08	17	21,8	77,6	55,8			26
						9,36	8,45	9,28	10,4	27	10,5	36,2	25,7			24

Tabelle 4

	Teilchengröße (μm)				Grindo μm	Glanz		Sheen
	d 4,3	d 10	d 50	d 90		60°	85°	
Vergleichsbeispiel 4	18,7	6,4	14,9	35,1	> 100	10,5	15,2	4,7
Vergleichsbeispiel 5	12,8	3,4	6,2	20,7	85 Stippen, Luftblasen	18,4	62,4	44,0

10

Tabelle 5

CC-Lack	DE 38 15 670	1 a	1 b	1 c	NIPSIL E 1009
Beispiel nach:	DE 38 15 670	1 a	1 b	1 c	NIPSIL E 1009
Auslaufzeit in DIN-Sekunden bei 23 °C	140	149	148	135	118
Schichtdicke in μm	23	23	24	23	23
60°-Reflektometerwert nach DIN 67530	36,9	36,7	36,3	37,7	44,4
85°-Reflektometerwert nach DIN 67530	79,3	78,9	77,7	77,5	86,5
Sheen	42,4	42,2	41,4	39,8	42,1

25

Tabelle 6

DD-Lack	DE 38 15 670	1 a	1 b	1 c	NIPSIL E 1009
Beispiel nach:	DE 38 15 670	1 a	1 b	1 c	NIPSIL E 1009
Zugabemenge Mattierungsmittel	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Auslaufzeit in DIN-Sekunden bei 23 °C	31	42	41	32	23
60°-Reflektometerwert nach DIN 67530	19,5	30	30,2	43,7	90,4
85°-Reflektometerwert nach DIN 67530	55,6	68,1	68,2	74,9	97,5
Densitonmeterwert Macbeth RD 918 gemessen mit GelbfILTER	2,12	2,31	2,17	2,16	2,3

30
45
Beispiel 7:

- [0038] Die Mattierungseffizienz wird in verschiedenen Lacksystemen ermittelt, wobei die Herstellung und Applikation des Lackes unter jeweils gleichen Bedingungen erfolgt.
- [0039] Eine hohe Mattierungseffizienz bedeutet einen geringen Bedarf (Konzentration) an Mattierungsmittel, um einen bestimmten Glanzgrad (gemessen im Winkel von 60 °C) zu erzielen. Die Ermittlung der Mattierungseffizienz von unbekannten Mattierungsmitteln erfolgt relativ, d. h. im Vergleich zu bekannten Mattierungsmitteln, so daß Schwankungen in der Glanzgradbestimmung (bedingt durch die Herstellung und Applikation der Lacke) umgangen werden. Ein wichtiger physikalisch-chemischer Parameter, der die Mattierungseffizienz der Kieselsäure entscheidend beeinflußt, ist die Korngrößenverteilung der Kieselsäure. Grundsätzlich gilt, daß bei gleichem Fällverfahren die Mattierungseffizienz der Fällungskieselsäure mit abnehmender Teilchengröße abnimmt (und umgekehrt). Feinfraktionen von gefällten Kieselsäuren weisen eine geringere Mattierungseffizienz auf als eine grobteilige Mahlfraktion.
- [0040] Die hohe Mattierungseffizienz der erfundungsgemäßen Fällungskieselsäure wird wie folgt in verschiedenen Lacksystemen festgestellt:

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 7: Prüfung im Alkyd/Melamin-Lack

Lacksystem: Alkyd Melamin gemäß Rezeptur
 Produkt aus Beispiel 2c zeigt eine höhere Mattierungseffizienz als Syloid ED 5, obwohl dieses
 Produkt feinteiliger ist. Weiterhin ist Produkt 2a effizienter als Nipsil E 1009 und Syloid ED 3.

Produkt hergestellt nach Beispiel	MM-Einwaage g	Teilchengröße d4,3 µm	Teilchengröße d10 µm	Teilchengröße d50 µm	Grindometer µm	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen	Rauheit RZD (A/M)	Viskosität S	Schichtdicke µm
1+3	4	12,32	6,58	11,48	18,83	32	16,0	43,0	27,0	3,43	0,46
1+3	4	11,85	5,99	10,90	18,70	34	16,0	46,0	30		37
2	4	12,22	5,76	11,53	19,50	40	16,4	45,0	28,6	4,30	0,55
OK 520	4			7,20		31	16,5	64,0	47,5	3,05	0,36
2	4	11,50	4,99	8,47	17,97	30	16,6	56,8	40,2	3,24	0,42
2	4	10,90	5,55	10,41	16,46	37	16,9	47,8	30,9		38
1	4	13,24	6,42	12,90	20,40	33	17,8	43,6	25,8		38
1+3	4	12,32	6,58	11,48	18,83	33	17,9	50,2	32,3	3,43	0,46
Syloid ED 5	4	10,47	6,30	9,56	16,82	32	18,7	51,0	32,3	3,65	0,46
1+3	4	8,85	4,50	8,37	13,19	25	19,8	61,9	42,1	2,80	0,35
1+3	4	8,85	4,50	8,37	13,19	25	21,0	63,0	42,0		34
1	4	11,37	5,81	10,95	17,12	34	21,5	55,2	33,7		35
1	4			7,10		27	21,8	70,3	48,5	2,37	0,28
Syloid ED 3	4	6,04	3,62	5,54	8,88	21	22,0	73,0	51,0	2,03	0,24
										35	34

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Produkt hergestellt nach Beispiel	MM- Einh- wäge	Teil- chen- größe d4,3	Teil- chen- größe d10	Teil- chen- größe d50	Grin- dome- ter	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen	Rau- heit RZD (AM)	Rau- heit Ra (VM)	Visko- sität s	Schicht- dicke µm
	g	µm	µm	µm	µm							
Nipso E 1009	4	7,92	4,34	6,97	12,51	27	22,0	48,0	2,44	0,28	38	32
OK 607	4	4,60	4,20	6,28	10,10	18	22,5	78,5	56,0	1,70	0,20	35
2 + 3	4	6,84	3,95	7,17	29,37	22	22,9	74,6	51,7	2,20	0,27	35
2	4	12,47	4,03	7,03	12,89	27	23,1	74,1	51,0	2,08	0,26	41
1	4	8,34	4,48	7,03	12,89	23	23,8	72,0	48,2	2,27	0,27	30
1	4	10,10	5,03	7,80	14,71	23	24,1	70,7	46,6		36	30
1	4	8,52	4,84	7,57	12,94	23	24,4	71,0	46,6		38	30
1	4	9,34	4,52	8,03	13,87	28	24,7	67,9	43,2		34	28
1 + 3	4	7,42	4,24	6,82	11,07	24	25,0	73,0	48,0	2,13	0,26	38

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50

Tabelle 8: Prüfungen im DD-Lack

Lacksystem: DD-Lack gemäß Rezeptur
Vergleichsprodukt: Sylloid ED 3

Produkt-Bez.	MM-Einwaage g	Malvern-wert d4,3 µm	Teilchen-größe d50 µm	Teilchen-größe d90 µm	Grindometer (A/M) µm	Densitometer-wert	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen	Rauheit RZD (A/M)	Rauheit Ra (A/M)	Viskosität s	Schicht-dicke µm	Lack-system
2b	7,65	12,93	3,69	6,68	24,35	25	2,11	25,0	66,2	41,2	2,00	0,24	n.m.	ca. 40 DD
2d	8,00	12,22	5,76	11,53	19,50	40	2,16	24,7	40,3	15,6	4,30	0,55	32	ca. 40 DD
3c	8,2	7,42	4,24	6,82	11,07	22	2,12	25,0	65,6	40,6	2,13	0,26	53	ca. 40 DD
2a	8,24	6,49	3,74	5,95	9,70	24	2,11	24,5	59,7	35,2	2,24	0,28	55	ca. 40 DD
1a	8,41	8,34	4,48	7,03	12,89	25	2,08	25,0	60,9	35,9	2,27	0,27	n.m.	ca. 40 DD
Fällungskieselsäure	10,1	7,83	4,67	7,17	11,56	23	2,01	25,0	61,9	36,9	1,95	0,24	53	ca. 40 DD
Sylloid ED 3	10,7	6,04	3,62	5,54	8,88	21	2,24	25,0	68,2	43,2	2,03	0,24	52	ca. 40 DD

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 9: Prüfungen im DD-Lack

Lacksystem: DD-Lack gemäß Rezeptur
 Vergleichsprodukt: Nipsil E 1009

Produkt-Bez.	MM-Ein-waage g	Teilchengröße d _{4,3} µm	Teilchengröße d ₁₀ µm	Teilchengröße d ₅₀ µm	Grindemeter-wert µm	Densito-meter-wert µm	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen	Rauheit RZD (A/M)	Rauheit R _a (A/M)	Viskosität s	Schicht-dicke µm	Lack-system
2b	7,65	12,93	3,69	6,68	24,35	25	2,11	25,0	66,2	41,2	2,00	0,24	n.m. ca. 40	DD
1a	8,41	8,34	4,48	7,03	12,89	25	2,08	25,0	60,9	35,9	2,27	0,27	n.m. ca. 40	DD
Nipsil E 1009	11,3	7,92	4,34	6,97	12,51	27	1,96	25,0	60,5	35,5	2,44	0,28	35 ca. 40	DD

Tabelle 10

Prüfungen im Coil Coating Lack										
Lacksystem: Coil Coating Lack gemäß Rezeptur										
Produkt hergestellt nach Beispiel	MM-Einwaage	Teilchengröße d4,3	Teichengröße d10	Teichengröße d50	Teilchengröße d90	Grindometer	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen	Viskosität
	g	µm	µm	µm	µm	µm				s
HK 125	2,7		4,9	9,65	17,35	30	24,0	45,0	21,0	95
Syloid C 812	2		6,40	12,50	20,80	40	27,0	44,0	17,0	90
1	2	12,36	6,20	11,33	19,31	32	27,0	48,0	21,0	101
1	2	14,56	6,82	13,31	23,30	40	28,0	48,0	20,0	102
Lovel HSF	2		6,74	13,22	22,96	44	29,0	42,0	13,0	77

Tabelle 11

Prüfungen in einer Acryl-Dispersion (wäbrig)						
Lacksystem: Acrylat Dispersion (MB 2399-134), wäbrig, der Fa. Rohm und Haas Vergleichsprodukt: AQ 75 N						
Produkt-bezeichnung Einwaage	MM-g	Grindometer µm	Densitometerm	Glanz 60°	Glanz 85°	Sheen
TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	0,25	41	2,5	69,3	92,3	23,0
TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	0,5	41	2,4	56,1	87,0	30,9
TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	0,75	41	2,28	44,7	82,0	37,3
TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	1	41	2,17	30,4	73,4	43,0
Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 1b	1	29	2,09	31,3	53,8	22,5
AQ 75 N (Handelsprodukt von Crosfield)	1	28	1,95	39,0	68,2	29,2
Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 1b	1,5	29	1,89	18,1	35,2	17,1
TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	1,5	41	1,82	18,7	59,5	40,8

Tabelle 11 (fortgesetzt)

Prüfungen in einer Acryl-Dispersion (wäßrig)						
Lacksystem: Acrylat Dispersion (MB 2399-134), wäßrig, der Fa. Rohm und Haas Vergleichsprodukt: AQ 75 N						
5	AQ 75 N (Handelsprodukt von Crosfield)	1,5	28	1,91	31,9	61,0
10	Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 1b	2	29	1,79	12,4	25,2
15	TS 100 (Handelsprodukt der Degussa AG)	2	41	1,8	15,3	66,0
20	AQ 75 N (Handelsprodukt von Crosfield)	2	28	1,89	27,7	53,3
25	AQ 75 N (Handelsprodukt von Crosfield)	2,5	28	1,87	21,3	51,5
30	AQ 75 N (Handelsprodukt von Crosfield)	4	28	-	12,2	35,8
35						23,6

[0041] Die Teilchengrößenbestimmung erfolgt mittels Laserstrahl-Diffraktometer der Fa. Malvern. Vor der Messung wird die Kieselsäure in Wasser unter Rühren und Ultraschall dispergiert, diese Kieselsäuredispersion wird danach mittels Pumpe in den Strahlengang (Küvette) des Meßgerätes umgepumpt.

[0042] Sheen ist die Differenz des Glanzgrades gemessen bei einem Winkel von 85° und des Glanzgrades gemessen bei einem Winkel von 60°.

[0043] Die Bestimmung der Viskosität erfolgt mittels 4mm-DIN-Becher. Gemessen wird die Auslaufzeit in Sekunden des Lackes gemäß DIN 53 211.

[0044] Es bedeuten:

- 30 CC-Lack: Coil Coating Lack
- DD-Lack: Desmodur Desmophen-Lack
- Desmodur: Härtter auf Isocyanat-Basis
- Desmophen: Polyalkohol als Bindemittelkomponente
- Desmodur/Desmophen sind eingetragene Warenzeichen der Bayer AG
- 35 CAB Celluloseacetobutyrat
- A/M Alkyd-Melamin Lack

Beispiel 8:

40 Beschichtung mit Polyethylenwachs-Emulsion

[0045] Fällungskieselsäure wird nach DE-OS 31 44 299, Beispiel 1 hergestellt. Der unter Einwirkung von Scherkräften verflüssigte Filterkuchen (Feststoffgehalt 10,8 Gew.-%) wird mit Wachsemulsion (5 % Wachs bzg. auf Kieselsäure) versetzt und weitere 30 Minuten intensiv gerührt. Die Herstellung der Wachsemulsion erfolgt in einem mit Dampf beheizbaren und mit einem Dispergator ausgerüsteten Autoklaven. In diesem werden zunächst bei 100 °C 4,8 Gew.-Teile eines Alkylpolyglycolethers (Marlowet® CFW) in 81,0 Gew.-Teilen Wasser bei ca. 100 °C gelöst. Anschließend werden 14,2 Gew.-Teile Niederdruck-Polyethylenwachs zugegeben und auf 130 °C erhitzt. Bei Erreichen von 130 °C wird der Dispergator eingeschaltet und 30 Minuten dispergiert. Während dieser Zeit wird die Temperatur zwischen 130 °C und 140 °C gehalten. Nach Abstellen des Dispergators und Abkühlen auf rund 110 °C wird die fertige Emulsion abgelassen.

[0046] Das verwendete Polyethylenwachs wird durch folgende Kennzahlen charakterisiert:

- Mittleres Molekulargewicht 1000
- Erstarrungspunkt 100 - 104 °C
- 55 Tropfpunkt 110 - 117 °C
- Dichte (g/cm³) 0,93

[0047] Die so mit Wachs belegte Kieselsäuresuspension wird anschließend in einem Kurzzeitrockner (z. B. Sprüh-

trockner) durch Zerstäubung (z. B. Zweistoffdüse 2,8 bar Luftdruck) getrocknet. Die Vermahlung der getrockneten Produkte erfolgt in einer mechanischen Sichermühle vom Typ ZPS 50 Fa. Alpine. Die physikalisch-chemischen Daten sind in der Tabelle 12 dargestellt:

5

Tabelle 12

		8a	8b
	N ₂ -Oberfläche m ² /g	373	373
10	CTAB-Oberfläche m ² /g	333	333
	DBP-Aufnahme g/100 g	330	330
	C-Gehalt %	3,4	3,4
15	pH-Wert	7,2	7,2
	Stampfdichte g/l	106	87
	Teilchenverteilung (Malvern) in µm d ₉₀	26,25	12,28
	d ₅₀	14,85	8,21
20	d ₁₀	6,91	4,66

20

25

Tabelle 13

Alkyd-Melamin Lack					
			Vergleichsbeispiele *)		
	8 a	8 b	OK 500	OK 520	
30	Auslaufzeit in DIN-Sekunden bei 23 °C	31	29	30	32
	Grindometewert µm	41	26	25	28
35	Schichtdicke µm	30	29	29	28
	60°-Reflektometerwert nach DIN 67530	11,0	17,3	19,0	21,0
	85°-Reflektometerwert nach DIN 67530	24,3	42,9	69,5	76,9
40	Sheen	13,3	25,6	50,5	55,9

*) Handelsprodukte Degussa

40

45

50

55

Tabelle 14

DD-Lack				
				Vergleichsbeispiel *)
	8 a	8 b	OK 500	OK 520
Auslaufzeit in DIN-Sekunden bei 23 °C	23	27	29	30
Zugabemenge Mattierungsmittel (g)	8,5	8,5	8,5	8,5
60°-Reflektometernert nach DIN 67530	21,6	34,4	69,9	8,6
85°-Reflektometerwert nach DIN 67530	33,2	67,4	88,2	32,5
Sheen	11,6	33,0	18,3	23,9
Densitometerwert - Macbeth RD 918 gemessen mit Gelbfilter	2,12	2,32	2,31	1,69

*) Handelsprodukte der Degussa AG

20 **Patentansprüche**

1. Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter:

25 BET-Oberfläche nach DIN 66131 m²/g 400 - 600

DBP-Zahl nach DIN 53601 g/100 g 300 - 360

Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l 70 - 140

30 Grindometerwert nach ISO 1524 µm 15 - 50

Kornverteilungsindex I < 1,0

gemessen mit Malvern

35 Kornverteilungsindex I =
$$\frac{d_{90} - d_{10}}{2d_{50}}$$

40

2. Verfahren zur Herstellung der Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Daten

45 BET-Oberfläche nach DIN 66131 m²/g 400 - 600

DBP-Zahl nach DIN 53601 g/100 g 300 - 360

Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l 70 - 140

50 Grindometerwert nach ISO 1524 µm 15 - 50

Kornverteilungsindex I < 1,0

gemessen mit Malvern

55 Kornverteilungsindex I =
$$\frac{d_{90} - d_{10}}{2d_{50}}$$

nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Fällungskieselsäure, welche die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

5	BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
	DBP-Zahl nach DIN 53601 %	340 - 380
10	Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	180 - 220
	„ALPINE-Siebrückstand“ > 63 µm Gew.-%	25 - 60

mittels einer Sichtmühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlt.

- 15 3. Mittels einer Polyethylenwachs-Emulsion beschichtete Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch die folgenden physikalisch-chemischen Parameter:

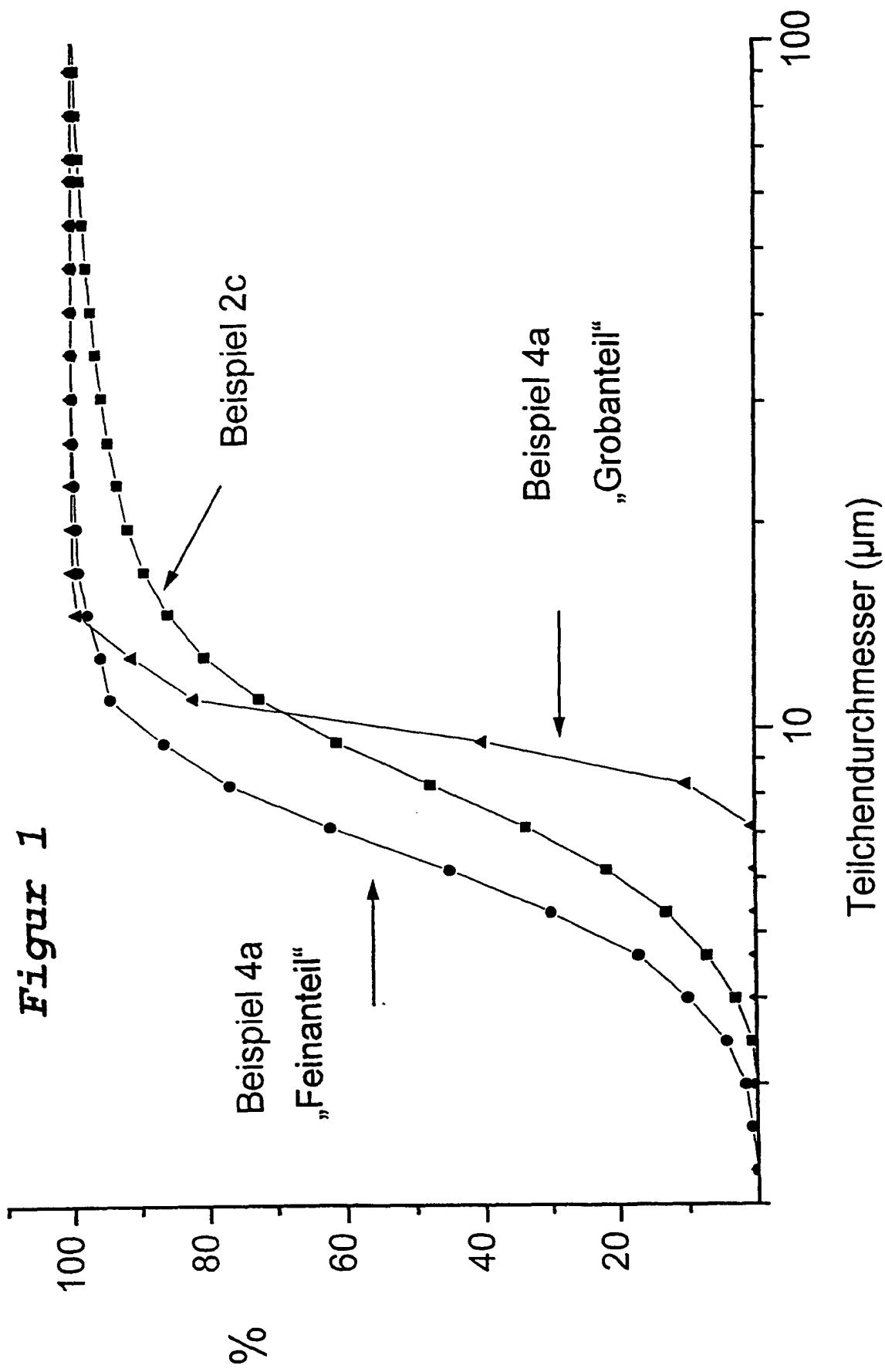
20	BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	351 - 600
	DBP-Zahl nach DIN 53601 %	300 - 360
25	Kohlenstoffgehalt %	1 - 8
	Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	70 - 140
	Grindometerwert nach ISO 1524 µm	15 - 50
	Kornverteilungsindex I	< 1,0

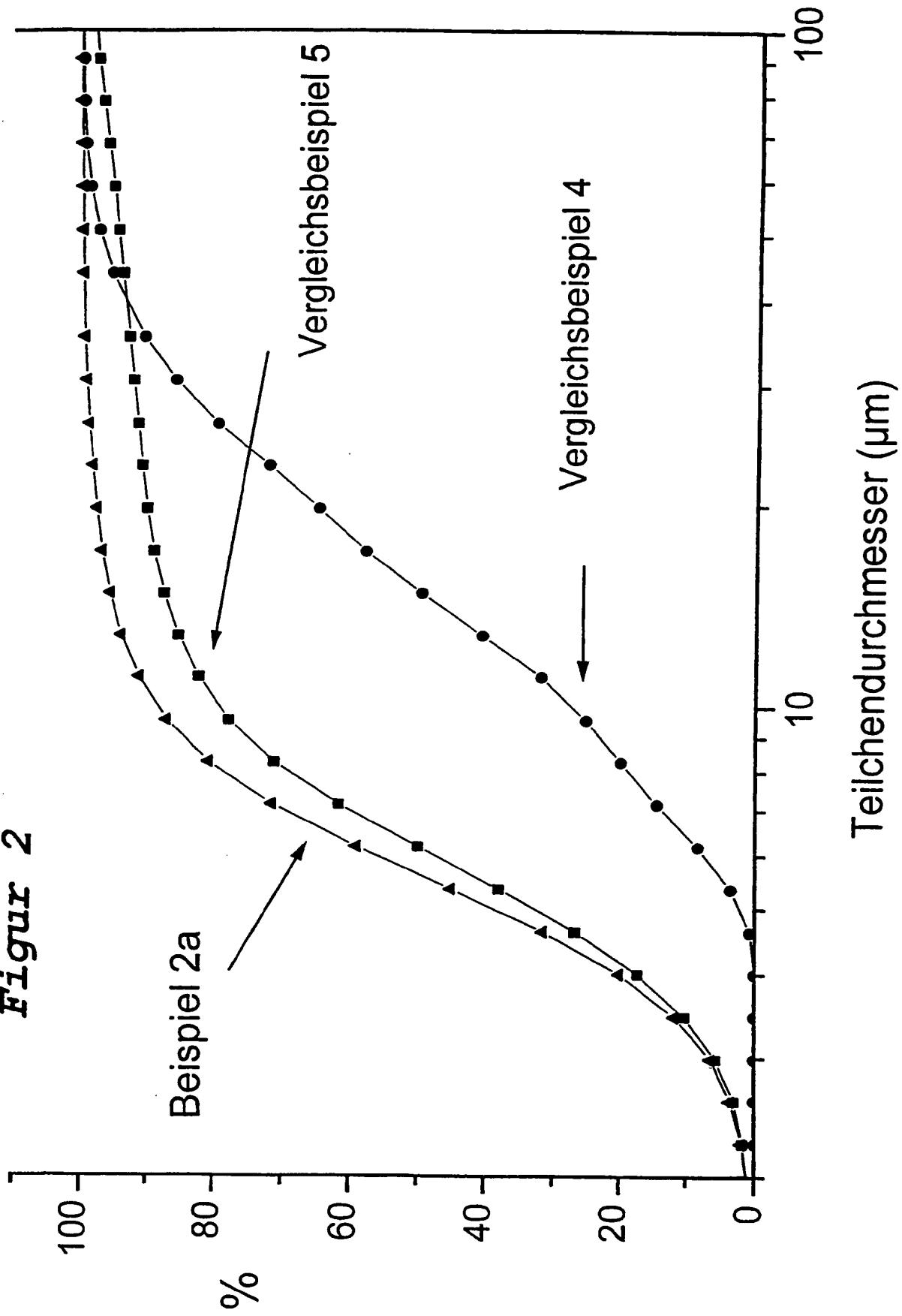
- 30 4. Verfahren zur Herstellung der mit Polyethylenwachs-Emulsion beschichteten Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Fällungskieselsäure, welche die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten aufweist:

35	BET-Oberfläche nach DIN 66131 m ² /g	400 - 600
	DBP-Zahl nach DIN 53601 %	340 - 380
40	Stampfgewicht nach DIN 53194 g/l	180 - 220
	„ALPINE-Siebrückstand“ > 63 µm Gew.-%	25 - 60

mit Polyethylenwachs-Emulsion versetzt, trocknet und mittels einer Sichtmühle oder einer Fließbett-Gegenstrahlmühle vermahlt.

- 45 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällungskieselsäure herstellt, den Filterkuchen unter Einwirkung von Scherkräften verflüssigt, mit Polyethylenwachs-Emulsion versetzt, sprühtrocknet und mittels einer Sichtmühle oder einer Fließbett-Gegenstrahl-Mühle vermahlt.
- 50 6. Verwendung der Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 oder 3 als Mattierungsmittel in Lacksystemen.



Figur 2



Europäisch s
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 12 2230

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	C01B33/193 C09D7/00 C09C1/30 C09C3/00	
A	EP 0 078 909 A (DEGUSSA) 18. Mai 1983 * das ganze Dokument *	1,2,6	C01B33/193 C09D7/00 C09C1/30 C09C3/00	
D	& DE 31 44 299 A ----			
A	US 4 038 224 A (EISENMAYER EDITH ET AL) 26. Juli 1977 * das ganze Dokument *	3-6	C01B33/193 C09D7/00 C09C1/30 C09C3/00	
A	EP 0 341 383 A (DEGUSSA) 15. November 1989 * das ganze Dokument *	1-3,6		
D	& DE 38 15 670 A ----			
A	EP 0 076 377 A (DEGUSSA) 13. April 1983 ----			
A	US 4 001 379 A (TURK GUNTER ET AL) 4. Januar 1977		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6)	
D	& DE 17 67 332 C -----		C01B C09C	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer		
DEN HAAG	24. März 1999	Rigondaud, B		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE				
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist			
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument			
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument			
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 12 2230

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0078909	A	18-05-1983		DE 3144299 A AR 230249 A AT 19385 T BR 8206437 A CA 1194272 A DK 493882 A FI 823558 A,B, FI 850886 A,B, FI 850887 A,B, JP 1357578 C JP 58088117 A JP 61026492 B JP 1781081 C JP 2046521 B JP 60221315 A JP 1409252 C JP 60155524 A JP 62012171 B US 4495167 A ZA 8208158 A	19-05-1983 01-03-1984 15-05-1986 06-09-1983 01-10-1985 08-05-1983 08-05-1983 05-03-1985 05-03-1985 13-01-1987 26-05-1983 20-06-1986 13-08-1993 16-10-1990 06-11-1985 24-11-1987 15-08-1985 17-03-1987 22-01-1985 28-09-1983
US 4038224	A	26-07-1977		KEINE	
EP 0341383	A	15-11-1989		DE 3815670 A AT 77353 T CA 1340129 A DK 160289 A ES 2033473 T JP 1320215 A JP 1802266 C JP 5005767 B US 5034207 A US 5123964 A	25-01-1990 15-07-1992 17-11-1998 08-11-1989 16-03-1997 26-12-1989 26-11-1993 25-01-1993 23-07-1991 23-06-1992
EP 0076377	A	13-04-1983		DE 3139070 A AT 16398 T JP 1457559 C JP 58070848 A JP 63005326 B	21-04-1983 15-11-1985 09-09-1988 27-04-1983 03-02-1988
US 4001379	A	04-01-1977		US 4003981 A BE 732161 A CA 936332 A DE 1767332 A FR 2007141 A GB 1263945 A	18-01-1977 01-10-1969 06-11-1973 20-04-1972 02-01-1970 16-02-1972

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 12 2230

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4001379 A	NL	6905865 A, B,	29-10-1969